

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-252357

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-252357 ]

出 願 人

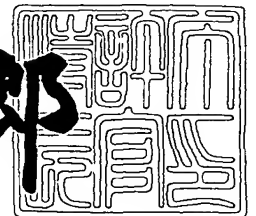
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3034722

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2482743

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 平井 葉子

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光硬化性インクをインクジェットヘッドで基材に射出し、ついで、光照射を行い画像を形成するインクジェット画像形成方法において、

該光照射に用いる照射光源へのエネルギー入力量が  $0.1 \text{ W/cm} \sim 50 \text{ W/cm}$  であり、且つ、該光硬化性インクが、少なくとも 2 位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含むことを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 2】 光硬化性インクをインクジェットヘッドで基材に射出し、ついで、光照射を行い画像を形成するインクジェット画像形成方法において、

該インクジェットヘッドから射出された該光硬化性インクが基材に着弾してから露光を開始するまでの時間が  $0.001 \text{ 秒} \sim 2 \text{ 秒}$  の範囲であり、且つ、前記光硬化性インクが、少なくとも 2 位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 3】 光硬化性インクをインクジェットヘッドで基材に射出し、ついで、光照射を行い画像を形成するインクジェット画像形成方法において、

該光硬化性インクが、少なくとも 2 位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含み、且つ、前記光硬化性インクが射出された後の該基材の面上での該光照射時の照度が、 $200 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$  において、 $0.1 \text{ mW/cm}^2 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$  の範囲に調整されることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 4】 前記光照射または前記露光に用いる光が、紫外線であり、該紫外線のピーク波長が  $200 \text{ nm} \sim 420 \text{ nm}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、光硬化型（活性光線硬化型ともいう）インクジェット画像形成方法は、専用の受像層を設けなくても様々な基材に印字することができるため、業務用、産業用等を中心に注目されている技術である。例えば、紫外線硬化型インクジェット画像形成は、一般に高圧水銀ランプやメタルハライドランプ等のハイパワーの光源を用いて短時間に活性種を発生させて硬化を進める方法が一般的である。

【0003】

しかしながら、上記の方法をラジカル重合系に適用した場合には酸素による重合阻害があるため、インクジェットのような微細なインク滴を硬化させるには不向きであることから、カチオン重合系のインクを用いることが提案されている。

【0004】

また、インクジェットインクに用いるモノマーとしては、ドットの形状を制御しやすく、且つ、高精細な画像をえることが好ましいので、例えば、特開2001-181386号公報に示されるような高感度モノマーを使うことが好ましい態様として開示されている。

【0005】

しかしながら、上記特許に開示されているようなハイパワーの光源を用いると、硬化膜特性の劣化が生じやすくなり、且つ、プリンタの省電力化の観点からも好ましくないという問題点が指摘されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第1の目的は、高感度であり、インク面の引っかかり強度が高く、且つ、接着性も良好なインクジェット画像形成方法を提供し、第2の目的は、硬化で生じる昇華物でヘッドへの汚染を防止したり、光の回りこみによりノズルの詰まりを防止し、更に、基材の変化によるドット形状のバラツキによる画質の劣化が効果的に防止されるインクジェット画像形成方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成1～4により達成された。

【0008】

1. 光硬化性インクをインクジェットヘッドで基材に射出し、ついで、光照射を行い画像を形成するインクジェット画像形成方法において、

該光照射に用いる照射光源へのエネルギー入力量が $0.1\text{ W/cm} \sim 50\text{ W/cm}$ であり、且つ、該光硬化性インクが、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含むことを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0009】

2. 光硬化性インクをインクジェットヘッドで基材に射出し、ついで、光照射を行い画像を形成するインクジェット画像形成方法において、

該インクジェットヘッドから射出された該光硬化性インクが基材に着弾してから露光を開始するまでの時間が $0.001\text{ 秒} \sim 2\text{ 秒}$ の範囲であり、且つ、前記光硬化性インクが、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0010】

3. 光硬化性インクをインクジェットヘッドで基材に射出し、ついで、光照射を行い画像を形成するインクジェット画像形成方法において、

該光硬化性インクが、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含み、且つ、前記光硬化性インクが射出された後の該基材の面上での該光照射時の照度が、 $200\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ において、 $0.1\text{ mW/cm}^2 \sim 50\text{ mW/cm}^2$ の範囲に調整されることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0011】

4. 前記光照射または前記露光に用いる光が、紫外線であり、該紫外線のピーク波長が $200\text{ nm} \sim 420\text{ nm}$ の範囲にあることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のインクジェット画像形成方法。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

《光硬化性インク（活性光線にて硬化するインクともいう）》

本発明の画像形成方法に係る光硬化性インクについて説明する。

【 0 0 1 3 】

本発明に記載の効果、即ち、高感度であり、インク面の引っかかり強度が高く、且つ、接着性も良好なインクジェット画像形成を行うためには、光硬化性インク中に少なくとも2位が置換されているオキセタン化合物を用いることが必須要件であるが、前記オキセタン化合物としては、下記一般式(1)で表されるオキセタン環を分子中に少なくとも1つ有する化合物が好ましく用いられる。

【 0 0 1 4 】

《2位が置換されているオキセタン環を有する化合物》

【 0 0 1 5 】

【化1】

一般式(1)



【 0 0 1 6 】

式中、 $R_1 \sim R_6$ は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_3 \sim R_6$ で表される基の少なくとも一つは置換基である。

【 0 0 1 7 】

一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ で各々表される置換基としては、例えば、フッ素原子、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等)、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、フリル基またはチエニル基を表す。また、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

【 0 0 1 8 】

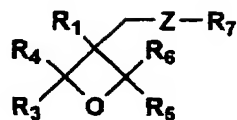
《分子中に1個のオキセタン環を有する化合物》

更に、上記一般式(1)の中でも、下記一般式(2)～(5)で各々表されるオキセタン環を有する化合物が好ましく用いられる。

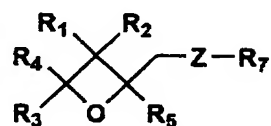
【 0 0 1 9 】

【化 2】

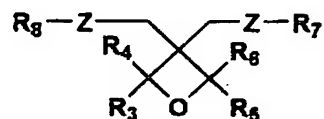
一般式(2)



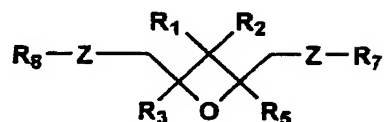
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



【 0 0 2 0 】

式中、 $R_1 \sim R_6$ は、水素原子または置換基を表し、 $R_7$ 、 $R_8$ は、各々置換基を表し、 $Z$ は、各々独立で、酸素または硫黄原子、あるいは主鎖に酸素または硫黄原子を含有してもよい2価の炭化水素基を表す。

【 0 0 2 1 】

一般式(2)～(5)において、 $R_1 \sim R_6$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_6$ で各々表される置換基と同義である。

【 0 0 2 2 】

一般式(2)～(5)において、 $R_7$ 、 $R_8$ で各々表される置換基としては、炭

素数 1～6 個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等）、炭素数 1～6 個のアルケニル基（例えば、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基または 3-ブテニル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、アラルキル基（例えば、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基等）、炭素数 1～6 個のアシル基（例えば、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基またはペンチルカルボニル基等）、炭素数 1～6 個のアルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、炭素数 1～6 個のアルキルカルバモイル基（例えば、プロピルカルバモイル基、ブチルペンチルカルバモイル基等）、アルコキシカルバモイル基（例えば、エトキシカルバモイル基等）を表す。

## 【 0 0 2 3 】

一般式 (2) ～ (5) において、Z で表される、酸素または硫黄原子、あるいは主鎖に酸素または硫黄原子を含有してもよい 2 価の炭化水素基としては、アルキレン基（例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等）、アルケニレン基（例えば、ビニレン基、プロペニレン基等）、アルキニレン基（例えば、エチニレン基、3-ペンチニレン基等）が挙げられ、また、前記のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基の炭素原子は、酸素原子や硫黄原子に置き換わっていてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

上記の置換基の中でも、 $R_1$  が低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）が好ましく、特に好ましく用いられるのは、エチル基である。また、 $R_7$  および  $R_8$  としては、プロピル基、ブチル基、フェニル基またはベンジル基が好ましく、Z は、酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基（アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基等）が好ましい。

## 【 0 0 2 5 】



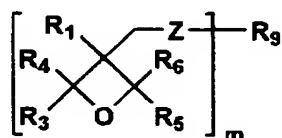
《分子中に 2 個以上のオキセタン環を有する化合物》

また、本発明では、下記一般式 (6)、(7) で表わされるような、分子中に 2 個以上のオキセタン環を有する化合物を用いることが出来る。

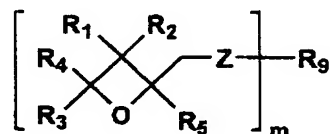
【0026】

【化 3】

一般式(6)



一般式(7)



【0027】

式中、Z は、前記一般式 (2) ~ (5) において用いられる基と同義であり、m は、2、3 または 4 を表す。R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、炭素数 1 ~ 6 個のフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基 (例えば、フェニル基、ナフチル基等) またはフリル基を表す。但し、一般式 (6) においては、R<sub>3</sub> ~ R<sub>6</sub> の少なくとも一つは置換基である。

【0028】

式中、R<sub>9</sub> は、炭素数 1 ~ 12 の線形または分岐を有するアルキレン基、線形または分岐ポリ (アルキレンオキシ) 基、または、下記一般式 (9)、(10) 及び (11) からなる群から選択される 2 価の基を表す。

【0029】

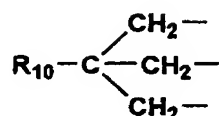
上記の炭素数 1 ~ 12 の分岐アルキレン基の一例としては、下記一般式 (8)

で表されるアルキレン基が好ましく用いられる。

【 0 0 3 0 】

【化 4】

一般式(8)



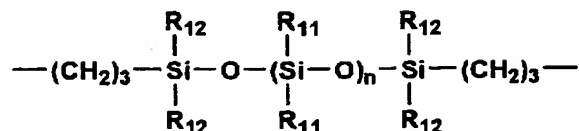
【 0 0 3 1 】

式中、 $\text{R}_{10}$ は、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

【 0 0 3 2 】

【化 5】

一般式(9)



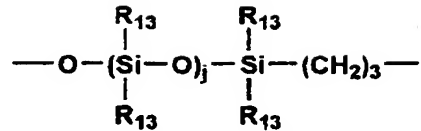
【 0 0 3 3 】

式中、 $n$ は0または1～2000の整数を表し、 $\text{R}_{12}$ は、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）を表し、 $\text{R}_{11}$ は、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）または、下記一般式（12）で表される基を表す。

【 0 0 3 4 】

【化6】

一般式(12)



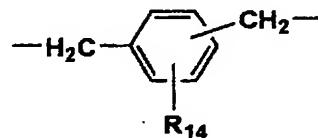
【0035】

式中、j は0または1～100の整数を表し、R<sub>13</sub>は、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）を表す。

【0036】

【化7】

一般式(10)



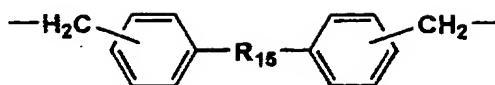
【0037】

式中、R<sub>14</sub>は、水素原子、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）、炭素数1～10個のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子等）、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）またはカルボキシ基を表す。

【0038】

【化 8】

一般式(11)



【0 0 3 9】

式中、 $R_{15}$ は、酸素原子、硫黄原子、 $\text{—NH—}$ 、 $\text{—SO—}$ 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$ 、または、 $\text{—C(CF}_3)_2\text{—}$ を表す。

【0 0 4 0】

本発明で使用するオキセタン環を有する化合物の好ましい部分構造の態様としては、例えば、上記一般式(6)、(7)において、 $R_1$ が低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）であることが好ましく、特に好ましくは、エチル基である。また、 $R_9$ としては、ヘキサメチレン基または、上記一般式(10)において、 $R_{14}$ が水素原子であるものが好ましく用いられる。

【0 0 4 1】

上記一般式(8)において、 $R_{10}$ がエチル基、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ が、各々メチル基、 $Z$ が、酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基が好ましい。

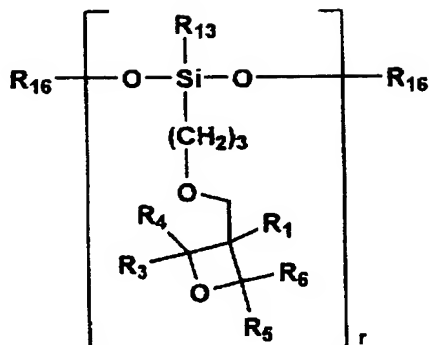
【0 0 4 2】

更に、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の好ましい態様の一例としては、下記一般式(13)で表される化合物が挙げられる。

【0 0 4 3】

【化 9】

一般式(13)



【 0 0 4 4 】

式中、 $r$  は 25～200 の整数であり、 $R_{16}$  は炭素数 1～4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）またはトリアルキルシリル基を表す。 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、各々、上記一般式（1）において、 $R_1 \sim R_6$  で各々表される置換基と同義である。但し、 $R_3 \sim R_6$  の少なくとも一つは置換基である。

【 0 0 4 5 】

以下、本発明に係る、2 位が置換されているオキセタン環を有する化合物の具体例を例示化合物 1～13 として示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 4 6 】

- 1 : trans-3-tert-ブチル-2-フェニルオキセタン
- 2 : 3, 3, 4, 4-テトラメチル-2, 2-ジフェニルオキセタン
- 3 : ジ[3-エチル(2-メトキシ-3-オキセタニル)]メチルエーテル
- 4 : 1, 4-ビス(2, 3, 4, 4-テトラメチル-3-エチル-オキセタニル)ブタン
- 5 : 1, 4-ビス(3-メチル-3-エチルオキセタニル)ブタン
- 6 : ジ(3, 4, 4-トリメチル-3-エチルオキセタニル)メチルエーテル
- 7 : 3-(2-エチル-ヘキシルオキシメチル)-2, 2, 3, 4-テトラメチルオキセタン

8: 2- (2-エチル-ヘキシルオキシ) -2, 3, 3, 4, 4-ペンタメチル-オキセタン

9: 4, 4'-ビス [ (2, 4-ジメチル-3-エチル-3-オキセタニル) メトキシ] ビフェニル

10: 1, 7-ビス (2, 3, 3, 4, 4-ペンタメチル-オキセタニル) ヘプタン)

11: オキセタニル シルセスキオキサン

12: 2-メトキシ-3, 3-ジメチルオキセタン

13: 2, 2, 3, 3-テトラメチルオキセタン

本発明に係る、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物の合成は、下記に記載の文献を参考に合成することができる。

【0047】

(1) Hu Xianming, Richard M. Kellogg, Synthesis, 533~538, May (1995)

(2) A. O. Fitton, J. Hill, D. Ejane, R. Miller, Synth., 12, 1140 (1987)

(3) Toshiro Imai and Shinya Nishida, Can. J. Chem. Vol. 59, 2503~2509 (1981)

(4) Nobujiro Shimizu, Shintaro Yamaoka, and Yuho Tsuno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3853~3854 (1983)

(5) Walter Fisher and Cyril A. Grob, Helv. Chim. Acta., 61, 2336 (1978)

(6) Chem. Ber. 101, 1850 (1968)

(7) "Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings", Part Two, Chapter IX, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York (1964)

(8) Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1653 (1988)

(9) Pure Appl. Chem., A29 (10), 915 (1992)

(10) Pure Appl. Chem., A30 (2&3), 189 (1993)

(11) 特開平6-16804号公報

(12) DE1021858

(光硬化性インク中の含有量)

本発明に係る、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物の光硬化性インク中の含有量は、1質量%~97質量%が好ましくは、より好ましくは30質量%~95質量%である。

【0048】

(オキセタン化合物とその他のモノマーとの併用)

また、本発明に係る、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物は、単独で用いても良いが、構造の異なる2種を併用してもよく、また、後述する、光重合性モノマーや重合性モノマー等の光重合性化合物等を併用して使用することができる。併用する場合、混合比は、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物が混合物中、10質量%~98質量%になるように調製することが好ましく、また、その他の光重合性モノマーや重合性モノマー等の光重合性化合物が2質量%~90質量%になるように調整することが好ましい。

【0049】

《光重合性化合物》

本発明に用いられる光重合性化合物、特に光カチオン性重合性モノマーについて説明する。

【0050】

光カチオン重合性モノマーとしては各種公知のカチオン重合性のモノマーが使用出来る。例えば、特開平6-9714号公報、同2001-31892号公報、同2001-40068号公報、同2001-55507号公報、同2001-310938号公報、同2001-310937号公報、同2001-2205

2.6号公報に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

【0051】

エポキシ化合物には、以下の芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシド等が挙げられる。

【0052】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0053】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0054】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコ



ールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

## 【 0 0 5 5 】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

## 【 0 0 5 6 】

## 《ビニルエーテル化合物》

本発明に用いられるビニルエーテル化合物について説明する。

## 【 0 0 5 7 】

ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、 $\alpha$ -プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 5 8 】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 5 9 】

《オキセタン化合物》

本発明では、上記の本発明に係る少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物以外のオキセタン化合物を併用してもよく、例えば、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 2 6 号公報、同 2 0 0 1 - 3 1 0 9 3 7 号公報に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

【 0 0 6 0 】

《光重合開始剤》

本発明に用いられる光重合開始剤について説明する。

【 0 0 6 1 】

本発明においては、光硬化性インクの硬化反応をより効率的に行なうために、公知の光重合開始剤を添加して硬化させることが好ましい。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

【 0 0 6 2 】

分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-

メチルージフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(ｔ-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファークキノン、などが挙げられる。

【0064】

光重合開始剤の配合量は、光硬化性インク組成物中（活性光線硬化性組成物ともいう）の0.01質量%～10.00質量%の範囲が好ましい。

【0065】

《記録媒体》

本発明に用いられる記録媒体について説明する。

【0066】

本発明に用いられる被記録媒体は、アルミニウム、鉄、銅の如き金属、塩化ビニル、アクリル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチック、ガラスの如きセラミックス、木材、紙、印刷紙、繊維などである。

【0067】

本発明の好ましい被記録媒体としては、インクが印字媒体に吸収しない非吸収性メディアである。

【0068】

《インク色材》

本発明に用いられるインク色材について説明する。

【0069】

本発明に係るインク組成物を着色する場合は、色材を添加する。色材としては、重合性化合物の主成分に溶解または分散できる各種色材を使用することができるが、耐候性の観点から顔料が好ましい。

【0070】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

C. I Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、  
81、83、87、95、109、42、

C. I Pigment Orange-16、36、38、

C. I Pigment Red-5、22、38、48:1、48:2、4  
8:4、49:1、53:1、57:1、63:1、144、146、185、  
101、

C. I Pigment Violet-19、23、

C. I Pigment Blue-15:1、15:3、15:4、18、  
60、27、29、

C. I Pigment Green-7、36、

C. I Pigment White-6、18、21、

C. I Pigment Black-7、

また、本発明において、プラスチックフィルムのような透明基材での色の隠蔽性を上げる為に、白インクを用いることが好ましい。特に、軟包装印刷、ラベル印刷においては、白インクを用いることが好ましいが、吐出量が多くなるため、前述した吐出安定性、記録材料のカール・しわの発生の観点から、自ずと使用量に関しては制限がある。

【0071】

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としてはAvecia社のSolsperserシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1質量部～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いる

照射線硬化型インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

【 0 0 7 2 】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を $0.08\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ とすることが好ましく、最大粒径は $0.3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

【 0 0 7 3 】

本発明に係る光硬化性インク中での色材濃度は、インク全体の1質量%～10質量%であることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

《着色剤》

本発明に用いられる着色剤について説明する。

【 0 0 7 5 】

着色剤としては、例えば、フタロシアニン系、アゾ系、キナクリドン系、ジオキササンジン系、ジケトピロロピロール系等の各種の有彩色有機顔料、カーボンブラック、チタンホワイト、シリカ、マイカ、酸化亜鉛等の無機顔料等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

本発明に係る光硬化性インク中での着色剤濃度は、インク全体の1質量%～15質量%の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、1質量%～10質量%である。

【 0 0 7 7 】

《活性剤（表面活性剤ともいう）》

表面張力を調整するために、必要に応じて、界面活性剤を含有させてもよい。本発明に用いられるインクに好ましく使用される界面活性剤としては、例えば、

ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。これらの中で特に、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤が好ましい。

【 0 0 7 8 】

## 《溶剤》

本発明の活性光線硬化型インクジェット用インク組成物には、必要に応じて溶剤を含有させることができる。例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテルの如きアルコール類、水などその他の一般によく用いられる有機溶剤によって本発明の活性光線硬化性組成物を希釈して使用することも可能である。

【 0 0 7 9 】

本発明に係る光硬化性インク中での溶剤濃度は、インク全体の5質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 8 0 】

## 《重合禁止剤》

本発明に用いられる重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、メトキシベンゾキノン、フェノチアジン、カテコール類、アルキルフェノール類、アルキルビスフェノール類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅、チオジプロピオン酸エステル類、メルカプトベンズイミダゾール、ホスファイト類、などが挙げられ、特にp-メトキシフェノール、カテコール類、フェノール類が好ましい。

【 0 0 8 1 】

カテコール類としては、例えば p - t - ブチルカテコールが挙げられる。

また、フェノール類としては、2, 6 - ジー t - ブチルフェノール、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナマイド)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジー t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 6 - ビス (2' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチル - 5' - メチルベンジル) 4 - メチルフェノール、1, 1, 3 - トリス (2' - メチル - 5' - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3' - 5' - ジー t - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリエチレングリコールビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ペンタエリスリチルテトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレートなどが挙げられ、本発明においては油溶性であることが好ましい。

#### 【0082】

##### (重合禁止材の使用量)

重合禁止剤は単独で使用しても、2 種以上併用しても良い。重合禁止剤の添加量は、全インク総質量に対して、100 ppm ~ 10,000 ppm であり、好ましくは、300 ppm ~ 2000 ppm、更には、500 ppm ~ 1,000 ppm がより好ましい。

#### 【0083】

##### 【発明の実施の形態】

##### 《記録装置》

本発明に用いられる記録装置について説明する。

#### 【0084】

以下、本発明に用いられる記録装置について、図面を適宜参照しながら説明す

る。尚、図面の記録装置はあくまでも本発明に用いられる記録装置の一態様であり、本発明に用いられる記録装置はこの図面に限定されない。

## 【 0 0 8 5 】

図 1 は本発明に用いられる記録装置の要部の構成を示す正面図である。記録装置 1 は、ヘッドキャリッジ 2、記録ヘッド 3、照射手段 4、プラテン部 5 等を備えて構成される。この記録装置 1 は、記録材料 P の下にプラテン部 5 が設置されている。プラテン部 5 は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録材料 P を通過してきた余分な紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

## 【 0 0 8 6 】

記録材料 P は、ガイド部材 6 に案内され、搬送手段（図示せず）の作動により、図 1 における手前から奥の方向に移動する。ヘッド走査手段（図示せず）は、ヘッドキャリッジ 2 を図 1 における Y 方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジ 2 に保持された記録ヘッド 3 の走査を行なう。

## 【 0 0 8 7 】

ヘッドキャリッジ 2 は記録材料 P の上側に設置され、記録材料 P 上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッド 3 を複数個、吐出口を下側に配置して収納する。ヘッドキャリッジ 2 は、図 1 における Y 方向に往復自在な形態で記録装置 1 本体に対して設置されており、ヘッド走査手段の駆動により、図 1 における Y 方向に往復移動する。

## 【 0 0 8 8 】

尚、図 1 ではヘッドキャリッジ 2 が、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の記録ヘッド 3 を収納するものとして描図を行なっているが、実施の際にはヘッドキャリッジ 2 に収納される記録ヘッド 3 の色数は適宜決められるものである。

## 【 0 0 8 9 】

記録ヘッド 3 は、インク供給手段（図示せず）により供給された光硬化型インク（活性光線硬化型インクともいい、例えば紫外線硬化性インク）を、内部に複数個備えられた吐出手段（図示せず）の作動により、吐出口から記録材料 P に向



けて吐出する。記録ヘッド3により吐出される紫外線硬化性インク（UVインクともいう）は色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することに伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

#### 【0090】

記録ヘッド3は記録材料Pの一端からヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に記録材料Pの他端まで移動するという走査の間に、記録材料Pにおける一定の領域（着弾可能領域）に対してUVインクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。

#### 【0091】

上記走査を適宜回数行ない、1領域の着弾可能領域に向けてUVインクの吐出を行なった後、搬送手段で記録材料Pを図1における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行ないながら、記録ヘッド3により上記着弾可能領域に対し、図1における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対してUVインクの吐出を行なう。

#### 【0092】

上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段及び搬送手段と連動して記録ヘッド3からUVインクを吐出することにより、記録材料P上にUVインク滴の集合体からなる画像が形成される。

#### 【0093】

照射手段4は特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプ及び特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。ここで、紫外線ランプとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザー、冷陰極管、ブラックライト、LED（light emitting diode）等が適用可能であり、帯状のメタルハライドランプ管、冷陰極管、水銀ランプ管もしくはブラックライトが好ましい。特に波長365nmの紫外線を発光する冷陰極管及びブラックライトが滲み防止、ドット径制御を効率よく行なえ、かつ、硬化の際の皺も低減でき好ましい。ブラックライトを照射手段4の放射線源に用いることで、UVインクを硬化するための照射

手段 4 を安価に作製することができる。

【 0 0 9 4 】

照射手段 4 は、記録ヘッド 3 がヘッド走査手段の駆動による 1 回の走査によって UV インクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置（UV インクジェットプリンタ）1 で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

【 0 0 9 5 】

照射手段 4 はヘッドキャリッジ 2 の両脇に、記録材料 P に対してほぼ平行に、固定して設置される。

【 0 0 9 6 】

前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッド 3 全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段 4 と記録材料 P の距離  $h_1$  より、記録ヘッド 3 のインク吐出部 3 1 と記録材料 P との距離  $h_2$  を大きくしたり（ $h_1 < h_2$ ）、記録ヘッド 3 と照射手段 4 との距離  $d$  を離したり（ $d$  を大きく）することが有効である。又、記録ヘッド 3 と照射手段 4 の間を蛇腹構造 7 にすると更に好ましい。

【 0 0 9 7 】

ここで、照射手段 4 で照射される紫外線の波長は、照射手段 4 に備えられた紫外線ランプまたはフィルターを交換することで適宜変更することができる。

【 0 0 9 8 】

記録材料としては、通常の非コート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチック及びそのフィルムを用いることが出来る。各種プラスチックフィルムとしては、例えば PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、OPS（延伸ポリスチレン）フィルム、OPP（延伸ポリプロピレン）フィルム、ONY（延伸ナイロン）フィルム、PVC（ポリビニルクロライド）フィルム、PE フィルム、TAC フィルムがある。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用出来る。又、金属類や、ガラス類にも適用可能である。

【 0 0 9 9 】

これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPPフィルム、ONyフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合、本発明の効果は更に有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

#### 【0100】

本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録材料のコスト、プリントの作成効率、各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺（ウェブ）な記録材料を使用する方が有利である。

#### 【0101】

##### 《照射装置及び光照射に用いられる光（電磁波）の種類》

本発明に係る光硬化性インクの硬化は光照射により硬化されるが、前記光照射の用いられる光（電磁波ともいう）としては、近赤外線、可視光線、紫外線、電子線が好ましく、特に好ましく用いられるのは、紫外線である。

#### 【0102】

光照射時に紫外線を発光する、即ち、紫外域に発光波長を持つ照射光源としては、好ましくは300nm～400nmにピーク波長（主波長ともいう）がある照射光源であり、特に好ましくは、照射光源から発せられた紫外線が、200nm～420nmにピーク波長があるものが好ましい。

#### 【0103】

このような照射光源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯、冷陰極管、無電極UVランプ、レーザー、LED等が挙げられる。

#### 【0104】

##### （照射光源へのエネルギー入力量）

本発明に係る光照射に用いられる照射手段としては、図1に記載のような記録装置のヘッドのノズル配列に平行な方向に配置しても、基材の幅手方向に配置してもよい。請求項1に記載の発明においては、本発明に記載の効果を得るためには、前記光照射に用いる照射光源へのエネルギー入力量は、0.1W/cm～50

W/cmであることが必須要件であるが、好ましくは0.1W/cm～20W/cmである。また、基材から照射光源の発光面までの距離は0.1mm～20cmが好ましい。

【0105】

本発明において、光照射に用いる照射光源へのエネルギー入力量が0.1W/cm未満の場合には、光硬化性インク組成物の硬化性が不十分であり、また、前記エネルギー入力量が50W/cmを超える場合には、光硬化性インクの着弾後、記録媒体上に形成されるインク面において硬化収縮等が発生し、クラックなどが発生しやすくなるという問題点がある。

【0106】

ここで、前記エネルギー入力量は、従来公知の定圧電源装置を用いて、電圧、電流値等を制御することにより調整することができ、例えば、UIT-150（ウシオ電機社製）等を用いて測定することが出来る。

【0107】

（インクが着弾してから光照射するまでの時間）

本発明における好ましい光照射方法としては、印字幅手方向に照射光源を設け、着弾後一定のタイミングで紫外線を照射する方法が好ましい。

【0108】

請求項2の本発明の画像形成方法においては、硬化で生じる昇華物でヘッドへの汚染を防止したり、光の回りこみによりノズルの詰まりを防止し、更に、基材の変化によるドット形状のバラツキによる画質の劣化を効果的に防止する観点から、インクの着弾から光照射までの時間を0.001秒～2秒の範囲内で行うことが好ましく、更に好ましくは、0.01秒～1秒の範囲である。

【0109】

（インクの着弾から光照射までの時間の測定）

照射部分に照度の勾配がある照射方法の場合、着弾から照射までの時間は、最高照度の1/10以上の照度を得られた時点を照射開始時として測定する。

【0110】

【実施例】

以下、実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0 1 1 1】

#### 実施例 1

##### 《インク組成物の調製》

表 1～表 4 に、本発明のインク組成物セット（単に、インクセットともいう）  
1～4、表 5 に比較用のインク組成物セット 5 を各々示す。また、表 1～表 5 に  
記載の数値は、各々、インク組成物中での質量部を示す。

【0 1 1 2】

尚、インクの調製方法は当該業者公知の方法により行った。

【0 1 1 3】

【表 1】

インク組成物セット 1		K	C	M	Y
色材 (質量%)		色材 1 2.5	色材 2 2.5	色材 3 2.5	色材 4 2.5
2 位置換 オキセタン化合物	2-メトキシ- 3,3-ジメチルオキセタン	100	100	100	100
0XT221 (比較用オキセタン)		—	—	—	—
セロキサイド 2021P (光重合性化合物)		—	—	—	—
CI-5102		5	5	5	5
CS-7102		1	1	1	1

【0 1 1 4】

【表 2】

インク組成物セット 2		K	C	M	Y
色材 (質量%)		色材 1 2.5	色材 2 2.5	色材 3 2.5	色材 4 2.5
2 位置換 オキセタン化合物	2-メトキシ- 3,3-ジメチルオキセタン	30	30	30	30
0XT221 (比較用オキセタン)		40	40	40	40
セロキサイド 2021P (光重合性化合物)		30	30	30	30
CI-5102		5	5	5	5
CS-7102		1	1	1	1

【0115】

【表 3】

インク組成物セット 3		K	C	M	Y
色材 (質量%)		色材 1 2.5	色材 2 2.5	色材 3 2.5	色材 4 2.5
2 位置換 オキセタン化合物	2,2,3,3-テトラメチル オキセタン	100	100	100	100
0XT221 (比較用オキセタン)		—	—	—	—
セロキサイド 2021P (光重合性化合物)		—	—	—	—
CI-5102		5	5	5	5
CS-7102		1	1	1	1

【0116】

【表 4】

インク組成物セット 4		K	C	M	Y
色材 (質量%)		色材 1 2.5	色材 2 2.5	色材 3 2.5	色材 4 2.5
2 位置換 オキセタン化合物	2-メトキシ- 3,3-ジメチルオキセタン	50	50	50	50
0XT221 (比較用オキセタン)		50	50	50	50
セロキサイド 2021P (光重合性化合物)		—	—	—	—
CI-5102		5	5	5	5
CS-7102		1	1	1	1

【 0 1 1 7 】

【表 5】

インク組成物セット 5(比較用)	K	C	M	Y
色材 (質量%)	色材 1 2.5	色材 2 2.5	色材 3 2.5	色材 4 2.5
2 位置換 オキセタン化合物	—	—	—	—
0XT221 (比較用オキセタン)	70	70	70	70
セロキサイド 2021P (光重合性化合物)	—	—	—	—
CI-5102	5	5	5	5
CS-7102	1	1	1	1

【 0 1 1 8 】

表 1 ～ 表 5 に記載の各化合物の詳細は、以下の通りである。

K : 濃ブラックインク

C : 濃シアンインク

M : 濃マゼンタインク

Y : 濃イエローインク

色材 1 : C. I. pigment Black-7

色材 2 : C. I. pigment Blue-15 : 3

色材 3 : C. I. pigment Red - 5 7 : 1

色材 4 : C. I. pigment Yellow - 1 3

光重合性化合物 : セロキサイド 2 0 2 1 P : ダイセル化学工業社製

オキセタン化合物 : O X T 2 2 1 : 東亜合成化学社製

C I - 5 1 0 2 : 日本曹達社製

C S - 7 1 0 2 (アントラセン誘導体) : 日本曹達社製

# 《インクジェット画像形成方法》

ピエゾ型インクジェットノズルを備えた、図 1 に記載のようなインクジェット記録装置に、上記調製した各インク組成物セットを装填し、幅 6 0 0 mm、長さ 1 0 0 0 mm の長尺の各記録材料へ下記の各画像記録を連続して行った。インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなり、前室タンクからヘッド部分まで断熱して 5 0 ℃ の加温を行った。ピエゾヘッドは、2 p l ~ 1 5 p l のマルチサイズドットを 7 2 0 d p i × 7 2 0 d p i ( d p i とは、2. 5 4 c m 当たりのドット数を表す。) の解像度で吐出できるよう駆動して、各インクを連続吐出し、インクの着弾後、0. 2 秒後に、表 6 に記載の露光タイミング ( 光照射条件) で硬化処理を行ない、表 6 に記載のインクジェット記録画像試料 ( 単に試料ともいう) 1 ~ 6 を得た。

## 【0 1 1 9】

また、図 1 に記載の記録装置では、ヘッドと照射光源の距離及びメディアの搬送速度を変化させることにより、インク面への光照射エネルギー量を調節することも可能である。

## 【0 1 2 0】

### 《インクジェット記録画像試料 1 ~ 6 の評価》

インクジェット記録画像試料 1 ~ 6 について、下記に記載のように、引っかかり強度及び接着性評価を行った。

## 【0 1 2 1】

### 《引っかかり強度の評価》

各ベタパッチ表面を、スクラッチ強度試験機 ( H E I D O N - 1 8 H E I D



ON社製)を用い、測定針は1.0mmRのサファイヤ針を用いて、0～200gの荷重を変化させて走査し、傷が発生した時の荷重値を測定し、4色(K、M、C、Y)の平均値を求めた。

【0122】

《接着性の評価》

ベタ画像表面に、剃刀で縦横6本ずつの記録媒体までは到達しない切り込みを入れ、25個の升目をつけた。この上に幅25mmのセロテープ(R)を張り付けて強く圧着した後、90°の剥離角度で素早く剥離し、剥離した升目数を計測し、下記の基準に則りA～Eのようにランク評価を行った。

【0123】

以下のランクにおいて、実用上許容されるのはA及びBである。

- A：全ての升目が剥離しなかった
  - B：剥離した升目数が1～3個であった
  - C：剥離した升目数が4～10個であった
  - D：剥離した升目数が11～25個であった
  - E：剥離した升目数が26個以上であった
- 得られた各評価結果を、表6に示す。

【0124】

【表 6】

インクジェット記録 画像試料 No.	インクセット	露光装置	入力電力 W/cm	ひっかき強度	接着性	備 考
1	1	ブラックライト	0.4	120	A	本発明
2	2	ブラックライト	0.4	150	A	本発明
3	3	ブラックライト	0.4	130	A	本発明
4	4	ブラックライト	0.4	130	A	本発明
5	5	ブラックライト	0.4	50	B	比較例
6	1	高圧水銀	100	50	C	比較例

【0 1 2 5】

表 6 より、光照射に用いる照射光源へのエネルギー入力量が、 $0.1 \text{ W/cm} \sim 50 \text{ W/cm}$  の範囲に調整され、且つ、光硬化性インクとして、少なくとも 2 位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含むインクを用いてインクジェ

ット画像形成された試料 1 ～ 4 は、そうでない試料 5、試料 6 に比べて、得られたインク面（インクジェット画像面ともいう）の引っかかり強度が高く、且つ、接着性も良好であることが判る。

【 0 1 2 6 】

実施例 2

実施例 1 に記載と同様にインク組成物セット 1 ～ 5 を各々調製し、光照射の露光量を  $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  に設定し、露光タイミングを表 7 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様にインクジェット画像を形成し、得られたインクジェット記録画像試料 7 ～ 1 3 について、各々下記の評価を行った。

【 0 1 2 7 】

光照射の露光量の測定は、UV 4 0 D / V（ウシオ電機社製）を使用した。

《文字品質》

Y M C K 各色目標濃度で 6 ポイント M S 明朝体文字を印字し、文字のガサツキをルーペで拡大評価した。

【 0 1 2 8 】

◎：ガサツキなし

○：僅かにガサツキが見える

△：ガサツキが見えるが、文字として判別でき、ギリギリ使えるレベル

×：ガサツキがひどく、文字がかすれていて使えないレベル

《色混じり（滲み）》

隣り合う各色 d o t をルーペで拡大し、滲み具合を目視評価した。

【 0 1 2 9 】

◎：隣り合う d o t 形状が真円を保ち、滲みがない

○：隣り合う d o t 形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みがない

△：隣り合う d o t が少し滲んでいて d o t 形状が少しくずれているが、ギリギリ使えるレベル

×：隣り合う d o t が滲んで混じりあっており、使えないレベル

得られた結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 0 】

【表 7】

インクジェット記録 画像試料 No.	インクセット	露光装置	露光タイミング	文字品質	しみ	備 考
7	1	ブラックライト	0.4 秒	◎	◎	本発明
8	2	ブラックライト	0.4 秒	◎	◎	本発明
9	3	ブラックライト	0.4 秒	◎	◎	本発明
10	4	ブラックライト	0.4 秒	◎	◎	本発明
11	1	高圧水銀	0.4 秒	○	○	本発明
12	5	ブラックライト	0.4 秒	△	×	比較例
13	1	ブラックライト	3 秒	×	×	比較例

【0131】

表 7 から、インクジェットヘッドから射出された該光硬化性インクが基材に着

弾してから露光を開始するまでの時間が、0.001秒～2秒の範囲に調整され、且つ、光硬化性インクとして、少なくとも2位が置換されているオキセタン化合物を含有するインクを用いている、試料7～11は、そうでない試料12、13と比べて、文字品質に優れ、且つ、色混じりがないことが明らかである。

【0132】

実施例3

実施例1に記載と同様にインク組成物セット1～5を各々調製し、インク射出後（インク吐出とも言う）の基材面の照度（ $\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を表8に記載のように変更した以外は、実施例1と同様にインクジェット画像を形成し、得られたインクジェット記録画像試料14～19について、実施例1と同様に評価した。

【0133】

光照射時の照度の測定は、UV40D/V（ウシオ電機社製）を使用した。得られた結果を表8に示す。

【0134】

【表 8】

インクジェット記録 画像試料 No.	インクセット	露光装置	照度 $\text{mW}/\text{cm}^2$	露光量 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	ひっかき強度	接着性	備 考
14	1	ブラックライト	5	3	120	A	本発明
15	2	ブラックライト	5	5	150	A	本発明
16	3	ブラックライト	5	3	130	A	本発明
17	4	ブラックライト	5	3	130	A	本発明
18	5	ブラックライト	5	15	50	B	比較例
19	1	高圧水銀	100	3	50	C	比較例

【0135】

表 8 より、基材面での光照射時の照度がに用いる照射光源へのエネルギー入力量が、 $200\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ において、 $0.1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{ mW}/\text{cm}^2$ の

範囲に調整され、且つ、光硬化性インクとして、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含むインクを用いてインクジェット画像形成された試料14～17は、そうでない試料18、19に比べて、得られたインク面（インクジェット画像面ともいう）の引っかかり強度が高く、且つ、接着性も良好であることが判る。

【0136】

【発明の効果】

本発明により、高感度であり、インク面の引っかかり強度が高く、且つ、接着性も良好なインクジェット画像形成方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

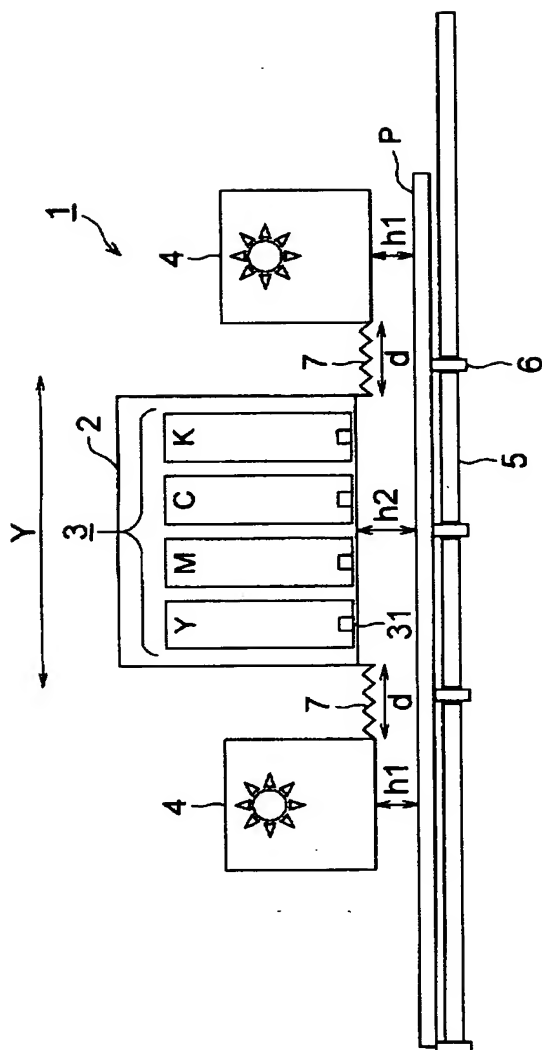
本発明の記録装置の要部の構成を示す正面図である。

【符号の説明】

- 1 記録装置
- 2 ヘッドキャリッジ
- 3 記録ヘッド
- 4 照射手段
- 5 プラテン部
- 6 ガイド部材
- 7 蛇腹構造
- P 記録材料

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度であり、インク面の引っかかり強度が高く、且つ、接着性も良好なインクジェット画像形成方法を提供する。

【解決手段】 光硬化性インクをインクジェットヘッドで基材に射出し、ついで、光照射を行い画像を形成する画像形成方法において、該光照射に用いる照射光源へのエネルギー入力量が  $0.1 \text{ W/cm} \sim 50 \text{ W/cm}$  であり、且つ、該光硬化性インクが、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物を含むことを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 2 3 5 7
受付番号	5 0 2 0 1 2 9 2 3 9 9
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月30日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[ 変更理由 ]	新 規 登 録
住 所	東 京 都 新 宿 区 西 新 宿 1 丁 目 2 6 番 2 号
氏 名	コニカ株式会社